



TITLE:

REACTIONS OF ACTIVE HYDROGEN  
COMPOUNDS CATALYZED BY Cu(I)  
- ISOCYANIDE COMPLEX(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Tomita, Shinpei

---

CITATION:

Tomita, Shinpei. REACTIONS OF ACTIVE HYDROGEN COMPOUNDS CATALYZED BY Cu(I) - ISOCYANIDE COMPLEX. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-09-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213730>

RIGHT:

氏 名	富 田 晉 平
	とみ た しん べい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 273 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 9 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>REACTIONS OF ACTIVE HYDROGEN COMPOUNDS CATALYZED BY Cu(I)-ISOCYANIDE COMPLEX</b> (銅(I)ーイソシアニド錯体による活性水素化合物の反応)

(主 査)  
論文調査委員 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠 教 授 庄 野 達 哉

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は新しいタイプの金属錯体である Cu(I)-アルキルイソシアニド (以下単にイソシアニド) 錯体を触媒とする活性水素化合物の反応に関する研究をまとめたもので8章から成っている。

第1章および第2章では,  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニルおよびニトリル化合物の2量化反応を述べている。第1章では  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物の  $\beta$  位に1級または2級のアルキル基をもったものの2量化反応がしらべられている。生成物の2量体は第一のモノマーの  $\alpha$  炭素原子と第二のモノマーの  $\beta$  炭素原子とが結合したものである。触媒としては  $\text{Cu}_2\text{O}$ -イソシアニドの系がすぐれている。反応機構として,  $\gamma$  位の水素がプロトンとしてひき抜かれて生じたアリル銅ーイソシアニド錯体を経るスキームが提出され, それを支持するいくつかの実験事実が示されている。

第2章ではアクリロニトリルおよびアクリル酸エステルの2量化反応をしらべている。生成物は, それぞれ,  $\alpha$ -メチレングルタルニトリル および  $\alpha$ -メチレングルタル酸エステルである。触媒としては, Cu(II), Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), および Ni(II) のアセチルアセトナートにイソシアニドを組みあわせた系がすぐれ, 反応速度は早くないが, 2量体生成の撰択率が高い。

$\alpha$  位のオレフィン炭素原子につく水素がひきぬかれて生ずるビニル銅ーイソシアニド錯体が反応の中間体として推定されている。

第3章は Cu(I)-イソシアニド錯体を触媒とした活性水素化合物のオレフィンへの付加反応をのべている。マロン酸エステル, アセチルアセトン, シアン化ベンジル等の所謂活性メチレン化合物やアルコール, メルカプタンが, 上記触媒系の存在下, アクリロニトリル, アクリル酸エステル, クロトン酸エステル等に付加する反応である。反応のパターンは塩基を触媒としたマイケル反応と同様であるが, Cu-イソシアニド錯体触媒の作用は通常の塩基触媒のそれとはちがった要素を有することが指摘されている。たとえば, 塩基触媒とはことなつて, アクリロニトリルのようなニトリル基をもつオレフィンでは相当するエステルよりも高い反応性を示す。このことはニトリル基の銅への配位によって説明され, その考え方は, 速度論

的研究によっても支持されている。

第4章は Cu(I) 触媒によるイソシアニドとオレフィンとの環化付加反応をのべている。イソシアニド成分はベンジルイソシアニドやカルベトキシメチルイソシアニド（イソシアノ酢酸エステル）のような共役性電子吸引基を  $\alpha$  位にもつもの、一方、オレフィン成分はアクリロニトリル、アクリル酸エステル、マレイン酸エステル等であって、相当する  $\Delta^1$ -ピロリン誘導体が好収率で生成する。この反応に対して、イソシアニドの  $\alpha$  位の水素がひきぬかれて有機銅錯体を生じ、それがオレフィンに付加したあと環化するスキームが提案され、それを支持するいくつかの実験結果があげられている。

第5章は  $\text{Cu}_2\text{O}$  を触媒としたイソシアニドとカルボニル化合物との環化付加反応である。第4章と同様、共役性電子吸引基をもつイソシアニドがカルボニル化合物と円滑に反応し、 $\Delta^2$ -オキサゾリン誘導体が高い収率で生成する。まず、イソシアニドの  $\alpha$  位の水素がひきぬかれて有機銅が中間体として生じ、それがカルボニル基に付加したのちイソニトリル基との分子内反応をおこすものとして説明されている。

第6章ではシクロペンタジェン、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、*t*-ブチルイソシアニドの3者の反応混合物より pentahapto- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cu}(\text{t-BuNC})$  なる一種の有機銅錯体を単離している。この錯体は白色結晶であって、種々の分析から構造が確立された。新しい有機銅錯体として注目される。シクロペンタジェンのかわりにインデンからも相当する有機銅錯体が単離されているが、この場合は NMR から monohapto の構造の可能性が大きいとされている。

第7章は前章において単離されたシクロペンタジェニル銅-イソシアニド錯体の触媒作用に関する研究である。シクロペンタジェンとカルボニル化合物との反応によるフルベン型化合物の生成、クロトノニトリルの二量化、ならびに活性水素化合物のオレフィンへの付加反応等がこの有機銅錯体によって円滑にひきおこされることがあきらかにされている。

第8章では  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルおよびカルボニル化合物とイソシアニドとの反応を新しく見出している。*t*-ブタノール中の反応では、イソシアニドがオレフィンの  $\beta$  炭素と水素との間に挿入された形の生成物が生じ、メタノール中の反応では、そのほかにメトキシル基の付加した  $\gamma$ - (N-アルキルイミノ)- $\gamma$ -メトキシ酪酸のニトリルやエステルが生成する。アセチレンカルボン酸エステルもイソシアニドと同様に反応し、 $\gamma$ - (N-アルキルイミノ)- $\gamma$ -メトキシクロトン酸エステルの骨格をもった生成物をあたえる。これらの反応は、イソシアニドと  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物とから生ずるベタイン型の中間体を通して進行することが提案されている。

## 論文審査の結果の要旨

金属錯体を触媒とする合成反応は近年著しい発展をとげ、数多くの研究がなされている。しかし、銅を金属成分とし、イソシアニドを配位子とした錯体は古くから知られていたにも拘らず、これを触媒とした合成反応に関しては殆んど研究がない。本研究は Cu(I)-イソシアニド錯体を触媒とした活性水素化合物の関与する数種の反応をしらべ、この系の触媒作用の新しい面をきりひらき、それと同時に有機銅-イソシアニド錯体についての新しい知見を得たものである。

本研究の主な成果を列挙するとつぎのとおりである。

1)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニルおよびニトリル化合物の 2 量化反応。生成物の 2 量体は第一のモノマーの  $\alpha$  炭素原子と第二のモノマーの  $\beta$  炭素原子とが結合したものである。 $\beta$  位に 1 級または 2 級アルキル基をもった不飽和化合物の 2 量化には  $\text{Cu}_2\text{O}$ -イソシアニド系が触媒としてすぐれている。反応機構としては  $\gamma$  位の水素がひきぬかれて生じたアリル銅-イソシアニド錯体を経るスキームが提出され、それを支持するいくつかの実験事実が示されている。アクリロニトリルやアクリル酸エステルなどの 2 量化の触媒としては  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  および  $\text{Ni(II)}$  のアセチルアセトナートにイソシアニドを組みあわせた系が有効で、反応速度は大きくはないが、2 量体生成の選択率は非常に高い。

2)  $\text{Cu(I)}$ -イソシアニド錯体を触媒とした活性水素化合物のオレフィンへの付加反応。活性水素化合物としては、所謂活性メチレン化合物やアルコール、メルカプタンがあり、それが、上記触媒系の存在中、アクリロニトリルやアクリル酸エステル、クロトン酸エステル等に付加する。反応のパターンは塩基を触媒にしたマイケル反応と同様であるが、 $\text{Cu}$ -イソシアニド錯体触媒の場合はオレフィンの置換基（とくにニトリル基）が銅に配位する点が特徴的である。

3) ベンジルイソシアニドやカルベトキシメチルイソシアニド（イソシアノ酢酸エステル）等の共役性電子吸引基を  $\alpha$  位にもつイソシアニドとオレフィンとの  $\text{Cu(I)}$  触媒による環化付加。オレフィンにはアクリロニトリル、アクリル酸エステル、マレイン酸エステルがあり、生成物は相当する  $\Delta^1$ -ピロリン誘導体である。イソシアニドの  $\alpha$  位の水素がひきぬかれて生じた有機銅錯体が反応性中間体で、それがオレフィンに付加したのち環化するスキームが出されている。

4) 前項のような共役性電子吸引基をもつイソシアニドとカルボニル化合物との  $\text{Cu(I)}$  触媒による環化付加。 $\Delta^2$ -オキサゾリン誘導体が高い収率で生成する。前項同様、 $\alpha$ -イソニトリル有機銅錯体を中間体とするスキームが考えられている。

5) シクロペンタジェニル銅-イソシアニド錯体の単離、構造決定ならびにその触媒作用の検討。シクロペンタジェン、 $\text{Cu}_2\text{O}$  および *t*-ブチルイソシアニドの 3 者の反応混合物から pentahapto- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cu}(t\text{-BuNC})$  なる錯体を白色結晶として単離し、構造決定を行っている。また、この錯体がクロトニトリルの 2 量化反応、シクロペンタジェンとカルボニル化合物との反応（フルベン型化合物の生成）、ならびに活性水素化合物のオレフィンへの付加反応の触媒となることをあきらかにした。これらの反応における銅-イソシアニド錯体の触媒作用解明の有力な手がかりを与えるものである。

その他、イソシアニドと  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニルおよびニトリル化合物との反応をあらたに見出している。

以上、要するに、本研究は合成化学における銅-イソシアニド錯体の触媒作用の新しい面をひらくと同時に、有機銅-イソシアニドに関する重要な知見をあきらかにしたものであって、学術上、工業上貢献する所がすくなくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。